

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 8 月 12 日 (12.08.2004)

PCT

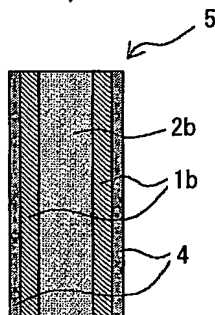
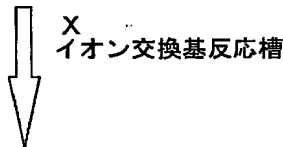
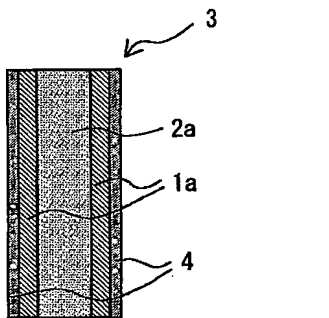
(10) 国際公開番号  
WO 2004/068621 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/88, 8/02, 8/10 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山浦 潔 (YAMAURA, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016957
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-18491 2003 年 1 月 28 日 (28.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 中村 友之 (NAKAMURA, Tomoyuki); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54) 発明の名称: 電気化学デバイスの製造方法



X...ION EXCHANGE GROUP  
REACTION VESSEL

(57) Abstract: A process for producing an electrochemical device, by which an electrochemical device capable of enhancing of output efficiency and excelling in durabilities such as thermal durability, chemical durability and mechanical durability can be obtained. In particular, a process for producing an electrochemical device composed of a first electrode and a second electrode together with ion exchange membrane (2) interposed between these electrodes, comprising forming catalyst layer (1a) containing a catalytic substance, such as platinum, and polyvinylidene fluoride; bonding an ion exchange group, such as a sulfonic acid group, with the polyvinylidene fluoride of the catalyst layer (1a); and using the resultant ion exchange group containing catalyst layer (1b) as at least one of the first electrode and the second electrode.

(57) 要約: 出力効率の向上を図ることができ、また熱的耐久性、化学的耐久性及び強度的耐久性等の耐久性に優れた電気化学デバイスを得ることができる、電気化学デバイスの製造方法を提供すること。第1極と、第2極と、これらの電極間に挟持されたイオン交換膜(2)とから構成される電気化学デバイスの製造方法であって、白金等の触媒物質とポリフッ化ビニリデンを含む触媒層(1a)を形成した後、この触媒層(1a)の前記ポリフッ化ビニリデンにスルホン酸基等のイオン交換基を結合し、得られたイオン交換基含有の触媒層(1b)を前記第1極及び前記第2極の少なくとも一方に用いる、電気化学デバイスの製造方法。



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 電気化学デバイスの製造方法

## 5 技術分野

本発明は、電気化学デバイスの製造方法に関するものである。

## 背景技術

10 アノード電極と、カソード電極と、高分子固体電解質によって形成されたイオン交換膜とからなるMEA (Membrane & Electrode Assembly) を有し、アルコール水溶液等を燃料とする電気化学装置では現在、ナフィオン（登録商標）（パーフルオロスルホン酸樹脂（D o P o n t 社製のN a f i o n (R) など））のような高いイオン伝導性を持つモノマーが、イオン交換膜及び電極内バインダーとして用いられて  
15 いる（例えば、特開昭61-67787号公報、第11欄16行目～第15欄7行目及び特開昭61-67788号公報、第12欄9行目～第16欄2行目参照。）。

一方、燃料としては、メタノールが主に使用されている。また、他に水素ガス、エタノール、ジメチルエーテル（DME）、ジエチルエーテ  
20 ル（DEE）等の有機物の研究例もある（例えば、特公平3-208260号公報、第3頁右下欄1行目～16行目、第1図参照。）。

これらの中でも、燃料としてメタノール水溶液を用い、アノード電極で直接反応させるダイレクトメタノール燃料電池（DMFC）は、高エネルギー密度が実現されるため、小型携帯燃料電池等で次世代電源とし  
25 ての期待が高まっている。

しかしながら、上述したようなダイレクトメタノール燃料電池等の電気化学装置では、更なる出力効率及びその耐久性の向上が望まれている。特に、耐久性においては、熱的耐久性、化学的耐久性、強度的耐久性の全てにおいて、上記のダイレクトメタノール燃料電池は、水素系燃料電池と比べて不利な環境にある。

即ち、上記したナフィオン（登録商標）等の従来のスルホン化フッ素系高分子は、アルコール燃料に溶解する問題があり、このために、触媒粒子の結着力が弱くなり、結果として触媒粒子の遊離、出力劣化を及ぼすからである。また、この溶解現象は触媒層の剥離に加え、MEA膜強度の低下やMEA膜の破断等も引き起こす。

従って、電極内結着剤及びイオン交換膜（高分子固体電解質膜）の材料としては、アルコール燃料に溶解し難い材質であると共に、プロトン伝導性は高くなければならない。

本発明は、上述したような問題点を解決するためになされたものであって、その目的は、出力効率の向上を図ることができ、また熱的耐久性、化学的耐久性及び強度的耐久性等の耐久性に優れた電気化学デバイスを得ることができる、電気化学デバイスの製造方法を提供することにある。

#### 発明の開示

即ち、本発明は、第1極と、第2極と、これらの電極間に挟持されたイオン交換膜とから構成される電気化学デバイスの製造方法であって、

触媒物質とポリフッ化ビニリデンとを含む触媒層を形成した後、この触媒層の前記ポリフッ化ビニリデンにイオン交換基を結合し、得られたイオン交換基含有の触媒層を前記第1極及び前記第2極の少なくとも一方に用いる、電気化学デバイスの製造方法に係るものである。

本発明によれば、前記触媒物質と、メタノールや水への溶解性を有さないポリフッ化ビニリデンとを含む前記触媒層を形成した後、この触媒層の前記ポリフッ化ビニリデンに前記イオン交換基を結合し、得られたイオン交換基含有の触媒層を前記第 1 極及び前記第 2 極の少なくとも一方に用いるので、前記触媒物質への前記ポリフッ化ビニリデンの結着力は強く、経時出力劣化特性に優れた電気化学デバイスを製造することができ、更に前記触媒層の形成後に前記イオン交換基を結合させているために、目的とする触媒層自体を形成し易くなる。これに反し、従来のナフィオン（登録商標）等のスルホン化フッ素系高分子はアルコール燃料に溶解する問題を有し、このスルホン化フッ素系高分子を用いた電気化学デバイスは触媒物質の遊離や出力劣化を生じる。

また、前記ポリフッ化ビニリデンはメタノール水溶液にも不溶であるので、例えばダイレクトメタノール燃料電池等の電気化学装置として構成しても、上記した従来例のように、使用中に前記触媒層が剥離することではなく、また前記第 1 極と、前記第 2 極と、前記イオン交換膜とから構成されるMEA（Membrane & Electrode Assembly）膜の破断を防止することができる。

従って、出力効率の向上を図ることができ、また熱的耐久性、化学的耐久性及び強度的耐久性等の耐久性に優れた電気化学デバイスを作製することができる。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の実施の形態による電気化学デバイスの製造方法の一例の概略断面図である。

第 2 図は、同、電気化学デバイスの概略断面図である。

第3図は、本発明の実施例における処理前MEAと処理後MEAのIRスペクトルを比較して示すグラフである。

第4図は、同、経過時間と電流密度の関係を比較して示すグラフである。

5

発明を実施するための最良の形態

本発明の電気化学デバイスの製造方法は、前記触媒物質と前記ポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを含む前記触媒層を形成した後、この触媒層の前記ポリフッ化ビニリデンに前記イオン交換基を結合することが特徴的であり、前記イオン交換基含有の触媒層を前記第1極及び前記第2極の少なくとも一方に用いればよいが、特に、前記触媒層と、ポリフッ化ビニリデンからなるイオン交換膜前駆体とを接合した後、この接合体を前記イオン交換基含有の化合物と接触させ、前記接合体中の前記ポリフッ化ビニリデンに前記イオン交換基を置換導入することが望ましい。

10 具体的には、第1図に本発明に基づく電気化学デバイスの製造方法の一例の概略断面図を示すように、まず、白金等の前記触媒物質と前記ポリフッ化ビニリデンとを含む触媒層1aと、ポリフッ化ビニリデンからなるイオン交換膜前駆体2aとを接合し、MEA膜となる接合体3を形成する。即ち、接合体3は、前記第1極としての集電体4と、触媒層1aと、イオン交換膜前駆体2aと、触媒層1aと、前記第2極としての集電体4とが積層してなる。

次に、この接合体3を前記イオン交換基含有の化合物の溶液に浸漬し、加圧及び加熱することによって、前記化合物を触媒層1a及びイオン交換膜前駆体2a中に含浸させ、これらを形成する前記ポリフッ化ビニリデン中のフッ素原子に対して前記イオン交換基をそれぞれ置換導入する。

25 この場合の処理条件としては、接合体3の層厚及び組成等によって異な

るが、溶液濃度  $5 \sim 10 \text{ mol/l}$ 、浸漬時の圧力  $202650 \sim 303975 \text{ Pa}$ 、温度  $120 \sim 140^\circ\text{C}$ 、浸漬時間  $60 \sim 600 \text{ min}$  とするのがよい。

これによって、図示するように、前記イオン交換基含有の前記ポリフッ化ビニリデン及び前記触媒物質からなる触媒層 1b と、前記イオン交換基を有する前記ポリフッ化ビニリデンからなるイオン交換膜 2b と、集電体 4 とからなる MEA 膜 5 を容易に作製することができる。

なお、前記ポリフッ化ビニリデンの分子量は重量平均分子量で  $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$  であるのが望ましい。

また、前記イオン交換基としては、スルホン酸基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ )、カルボキシル基 ( $-\text{COOH}$ )、燐酸基 ( $-\text{PO}_3\text{H}$ )、直鎖スルホン基 ( $-(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$  ( $n$  は整数))、ペルフルオロカーボン直鎖スルホン基 ( $-(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$  ( $n$  は整数)) 等を挙げることができる。また、そのイオン交換容量 (IEC) は  $0.9 \sim 2.0 \text{ meq/g}$  とするのがよく、 $0.9 \sim 1.2 \text{ meq/g}$  が更に望ましいが、こうした濃度は上記溶液の濃度のコントロールによって定量的にかつ容易に制御することができる。

また、前記触媒物質としては、白金、ルテニウム、パラジウム、ケイ素、炭素、アルミニウム、マグネシウム、コバルト、鉄、ニッケル、モリブデン、タングステン等の従来公知のものがいずれも使用可能であり、その添加量は  $0.15 \sim 1.0 \text{ g/触媒量 g}$ 、面積担持密度は  $0.1 \sim 2.0 \text{ mg/cm}^2$  (但し、Pt 等の重量とする。)、触媒粒径は  $1 \sim 20 \text{ nm}$  とするのがよい。さらに、前記第 1 極及び前記第 2 極としての集電体 4 は、カーボン等の従来公知のものがいずれも使用可能である。

本発明に基づく電気化学デバイスの製造方法によれば、メタノールや水に溶けない前記ポリフッ化ビニリデン及び前記触媒物質を含む触媒層

1 a と、ポリフッ化ビニリデンからなるイオン交換膜前駆体 2 a とを接合した後、この接合体 3 を前記イオン交換基含有の化合物の溶液に浸漬し、加圧及び加熱することによって、触媒層 1 a 及びイオン交換膜前駆体 2 a を形成する前記ポリフッ化ビニリデンに前記イオン交換基をそれぞれ置換導入するので、前記触媒物質の結着力が強く、経時出力劣化率が低い電気化学デバイスを製造することができる。

また、上述したように前記ポリフッ化ビニリデンはメタノール水溶液にも不溶であるので、例えば得られたMEA膜5をダイレクトメタノール燃料電池等の電気化学デバイスとして構成しても、使用中に触媒層 1 b が剥離することはなく、またMEA膜5の破断を防止することができる。

従って、出力効率のより一層の向上を図ることができ、また熱的耐久性、化学的耐久性及び強度的耐久性等の耐久性に一層優れた電気化学デバイスを作製することができる。

15 本発明に基づく電気化学デバイスの製造方法は、前記電気化学デバイスとして燃料電池を製造することが好ましい。

第2図は、本発明に基づく製造方法によって得られた前記電気化学デバイスとしての燃料電池の概略断面図である。

この燃料電池は、互いに対向する、端子6付きの負極（燃料極又は水素極）7、及び端子8付きの正極（酸素極）9を有し、これらの両極間に電解質として使用することができるイオン交換膜2が挟着されている。また、負極7及び正極9はそれぞれ、触媒層1を有している。

25 負極7、正極9及びイオン交換膜2からなる多層膜（MEA）は、本発明に基づく電気化学デバイスの製造方法によって作製することができる。



即ち、まず、白金等の前記触媒物質と前記ポリフッ化ビニリデンとを含む触媒層を、負極 7 及び正極 9 としての集電体（例えばカーボンシート）上にそれぞれ形成する。そして、触媒層付きの負極 7 及び正極 9 の間に、触媒層と接するようにして、ポリフッ化ビニリデンからなる前記  
5 イオン交換膜前駆体を挟持させて、接合する。

次に、得られた接合体を前記イオン交換基含有の化合物の溶液に浸漬し、加圧及び加熱することによって、前記触媒層及び前記イオン交換膜前駆体を形成する前記ポリフッ化ビニリデンに前記イオン交換基をそれぞれ置換導入することができる。これにより、イオン交換膜 2 と負極 7  
10 及び正極 9 とからなる前記多層膜（MEA 膜）を作製することができる。

この燃料電池のメカニズムは、使用時には、負極 7 側ではメタノール水溶液流路 10 中にメタノール水溶液が通される。燃料（メタノール）が流路 10 を通過する間に水素イオンを発生し、この水素イオンは負極 7 で発生した水素イオン及びイオン交換膜 2 で発生した水素イオンと共に  
15 に正極 9 側へ移動し、そこで  $O_2$  流路 11 を通る酸素（空気）と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

ここで、触媒層 1 付きの負極 7、イオン交換膜 2 及び触媒層 1 付きの正極 9 からなる MEA 膜が複数個積層されて一体構造に形成されていてもよく、この場合は、より高い起電力を容易に得られるという効果がある。また、燃料としてメタノール水溶液を用いる例を説明したが、流路  
20 10 中に水素ガス等を通してよい。

かかる燃料電池は、メタノールや水に溶けない前記ポリフッ化ビニリデン及び前記触媒物質を含む前記触媒層と、ポリフッ化ビニリデンからなる前記イオン交換膜前駆体とを接合した後、この接合体を前記イオン  
25 交換基含有の化合物の溶液に浸漬し、加圧及び加熱することによって、前記触媒層及び前記イオン交換膜前駆体を形成する前記ポリフッ化ビニ

リデンに前記イオン交換基をそれぞれ置換導入するので、前記触媒物質の結着力が強く、かつ経時出力劣化率が低い。

また、上述したように前記ポリフッ化ビニリデンはメタノール水溶液にも不溶であるので、ダイレクトメタノール燃料電池に適用しても、使用中に触媒層 1 が剥離することではなく、また M E A 膜の破断を防止することができる。

従って、出力効率のより一層の向上を図ることができ、また耐久性により一層優れている。

上記に前記電気化学デバイスとして燃料電池を製造する例を説明したが、この他にも、前記電気化学デバイスとして、燃料電池とは逆の反応メカニズムによる水素製造装置を製造してもよい。また、リチウムイオン伝導性固体電解質を使用したリチウム電池、プロトン伝導性固体電解質を使用した水電解装置、或いはプロトンポンプ等に利用し得る。

また、第 1 図に示すように、接合体 3 を形成した後、この接合体 3 を前記イオン交換基含有の化合物の溶液に浸漬し、接合体 3 中のポリフッ化ビニリデンに前記イオン交換基を置換導入して、前記イオン交換基含有の触媒層 1 b と、イオン交換膜 2 b と、集電体 4 とからなる M E A 膜 5 を作製する例を説明したが、本発明に基づく電気化学デバイスの製造方法は、イオン交換基含有の触媒層 1 b を前記第 1 極及び前記第 2 極の少なくとも一方に用いればよい。

さらに、前記電極間に挟持されたイオン交換膜 2 b は、ナフィオン（登録商標）（パーフルオロスルホン酸）、非フルオロカーボンスルホン酸、部分フッ化カーボンスルホン酸、パーフルオロカルボン酸、非フルオロカーボンカルボン酸、部分フッ化カーボンカルボン酸、パーフルオロリン酸、非フルオロカーボンリン酸、部分フッ化カーボンリン酸等であってもよい。この場合、他方の触媒層にはナフィオン（登録商標）

等の他の高分子化合物を用いてよい。或いは、触媒層 1 b を上記した浸漬処理後に、別途作製したイオン交換膜と接合してもよい。

以下、本発明に基づく電気化学デバイスの製造方法の実施例について説明する。

## 5 実施例 1

分子量 150000 のポリフッ化ビニリデン (PVDF; アルドリッチ社製) を NMP (1-メチル-2-ピロリドン) に溶解した溶液を作製した。

この溶液に PVDF : Pt-Ru / C = 0.6 : 1.0 となるように  
10 燃料電池用触媒 (田中貴金属社製) を加え、24 時間攪拌することによってアノード触媒分散液を作製した。なお、燃料電池用触媒は Pt : Ru : C = 23 : 22 : 55 (重量比) であった。また、上記と同様にして Pt : C = 0.46 : 0.54 (重量比) の触媒 (田中貴金属社製) を用いてカソード触媒分散液を作製した。

15 一方、PVDF 溶液のみを膜厚 20  $\mu\text{m}$  のポリイミド膜にキャストし、NMP を約 40  $^{\circ}\text{C}$  で常温下乾燥させ、約 50  $\mu\text{m}$  の膜厚の PVDF 膜を得た。

次に、上記に得られたアノード触媒分散液及びカソード触媒分散液をそれぞれカーボンシート (エレクトロケミカル社製) に塗布し、乾燥さ  
20 せることによって、カソード電極 (触媒担持密度 : 1.0  $\text{mg-Pt} / \text{cm}^2$ )、アノード電極 (触媒担持密度 : 1.0  $\text{mg-Pt} / \text{cm}^2$ ) を作製した。

次に、上記に得られた両極を先述の PVDF 膜の両面に重ね、約 30  $\text{kgf} / \text{cm}^2$  で 100  $^{\circ}\text{C}$  にしながら、5 分 ~ 10 分間ホットプレスし、  
25 処理前 MEA を作製した。

そして、上記に得られた処理前MEAをメタンスルホン酸水溶液（1 M）に浸し、オートクレーブ中で202650 Pa（2気圧）で130℃に加熱することで、処理前MEA中のPVDFをメタンスルホン化したMEA（以下、処理後MEAと称することがある。）を得た。処理後MEAは純水で洗浄後、余分なメタンスルホン酸を除去し、下記の燃料電池測定に供した。

燃料電池測定条件酸素極ガス：湿度100%、40℃、大気、100 ml／分燃料極燃料：1 M MeOH水溶液、40℃、還流無し発電条件：0.3 V連続発電、 $t = 0$ 時の電流密度、5分おきの電流密度を測定（気温22℃、相対湿度51%RH）。

ここで、処理前MEA及び処理後MEAについてのIRスペクトルを第3図に併せて示すように、処理後MEAは、処理前MEA中のPVDFにスルホン酸基（ $-SO_3H$ ）が置換導入されていることが分かった。

#### 比較例 1

15 電解質膜（イオン交換膜）として実施例1と同じ膜厚のナフィオン112（登録商標）を用い、また実施例1のPVDFをナフィオン（登録商標）（フルウチ化学、EW1100、SE20192）に置き換えたアノード電極及びカソード電極を作製した以外は、実施例1と同様にMEAを形成し、燃料電池測定を行った。

20 第4図に実施例1と比較例1の出力曲線（経時変化）を示す。

第4図より明らかなように、本発明に基づく電気化学デバイス（燃料電池）の製造方法によれば、メタノールや水に溶けない前記ポリフッ化ビニリデン及び前記触媒物質を含む前記触媒層と、ポリフッ化ビニリデンからなる前記イオン交換膜前駆体とを接合した後、この接合体を前記イオン交換基含有の化合物の溶液（例えばメタンスルホン酸水溶液）に浸漬し、加圧及び加熱することによって、前記触媒層及び前記イオン交

換膜前駆体を形成する前記ポリフッ化ビニリデンに前記イオン交換基（例えばスルホン酸基）をそれぞれ置換導入するので、前記触媒物質の結着力が強く、経時出力劣化率が低い電気化学デバイスを製造することができた。

- 5      また、上述したように前記ポリフッ化ビニリデンはメタノール水溶液に不溶であるので、ダイレクトメタノール燃料電池に適用しても、使用中に前記触媒層が剥離することはなく、またMEA膜の破断を防止することができた。

- 10      従って、出力効率のより一層の向上を図ることができ、また耐久性により一層優れた燃料電池を作製することができた。

- 15      本発明によれば、前記触媒物質と、メタノールや水への溶解性を有さないポリフッ化ビニリデンとを含む前記触媒層を形成した後、この触媒層の前記ポリフッ化ビニリデンに前記イオン交換基を結合し、得られたイオン交換基含有の触媒層を前記第1極及び前記第2極の少なくとも一方に用いるので、前記触媒物質への前記ポリフッ化ビニリデンの結着力は強く、経時出力劣化特性に優れた電気化学デバイスを製造することができ、更に前記触媒層の形成後に前記イオン交換基を結合させているために、目的とする触媒層自体を形成し易くなる。

- 20      また、前記ポリフッ化ビニリデンはメタノール水溶液にも不溶であるので、例えばダイレクトメタノール燃料電池等の電気化学装置として構成しても、使用中に前記触媒層が剥離することはなく、また前記第1極と、前記第2極と、前記イオン交換膜とから構成されるMEA（Membrane & Electrode Assembly）膜の破断を防止することができる。

従って、出力効率の向上を図ることができ、また熱的耐久性、化学的耐久性及び強度的耐久性等の耐久性に優れた電気化学デバイスを作製することができる。

## 請求の範囲

1. 第1極と、第2極と、これらの電極間に挟持されたイオン交換膜とから構成される電気化学デバイスの製造方法であって、
- 5 触媒物質とポリフッ化ピニリデンとを含む触媒層を形成した後、この触媒層の前記ポリフッ化ピニリデンにイオン交換基を結合し、得られたイオン交換基含有の触媒層を前記第1極及び前記第2極の少なくとも一方に用いる、電気化学デバイスの製造方法。
2. 前記触媒層と、ポリフッ化ピニリデンからなるイオン交換膜前駆体とを接合した後、この接合体を前記イオン交換基含有の化合物と接触させ、前記接合体中の前記ポリフッ化ピニリデンに前記イオン交換基を置換導入する、請求の範囲第1項に記載した電気化学デバイスの製造方法。
- 10 3. 前記接合体を前記イオン交換基含有の化合物の溶液に浸漬し、加圧及び加熱することによって、前記触媒層及び前記イオン交換膜前駆体を形成する前記ポリフッ化ピニリデンにイオン交換基をそれぞれ置換導入する、請求の範囲第2項に記載した電気化学デバイスの製造方法。
- 15 4. 前記第1極と、前記触媒層と、前記イオン交換膜前駆体と、前記触媒層と、前記第2極とを積層した後、前記溶液に浸漬する、請求の範囲第3項に記載した電気化学デバイスの製造方法。
- 20 5. 前記イオン交換基がスルホン酸基、カルボキシル基、燐酸基、直鎖スルホン基、ペルフルオロカーボン直鎖スルホン基のうち少なくとも1種である、請求の範囲第1項に記載した電気化学デバイスの製造方法。
6. 前記触媒物質が白金、ルテニウム、パラジウム、ケイ素、炭素、アルミニウム、マグネシウム、コバルト、鉄、ニッケル、モリブデン、
- 25

タングステンのうち少なくとも１種を含む、請求の範囲第１項に記載した電気化学デバイスの製造方法。

7. 前記イオン交換膜が、パーフルオロスルホン酸、非フルオロカーボンスルホン酸、部分フッ化カーボンスルホン酸、パーフルオロカルボン酸、非フルオロカーボンカルボン酸、部分フッ化カーボンカルボン酸、パーフルオロリン酸、非フルオロカーボンリン酸、部分フッ化カーボンリン酸のうち少なくとも１種のイオン交換性材料からなる、請求の範囲第１項に記載した電気化学デバイスの製造方法。

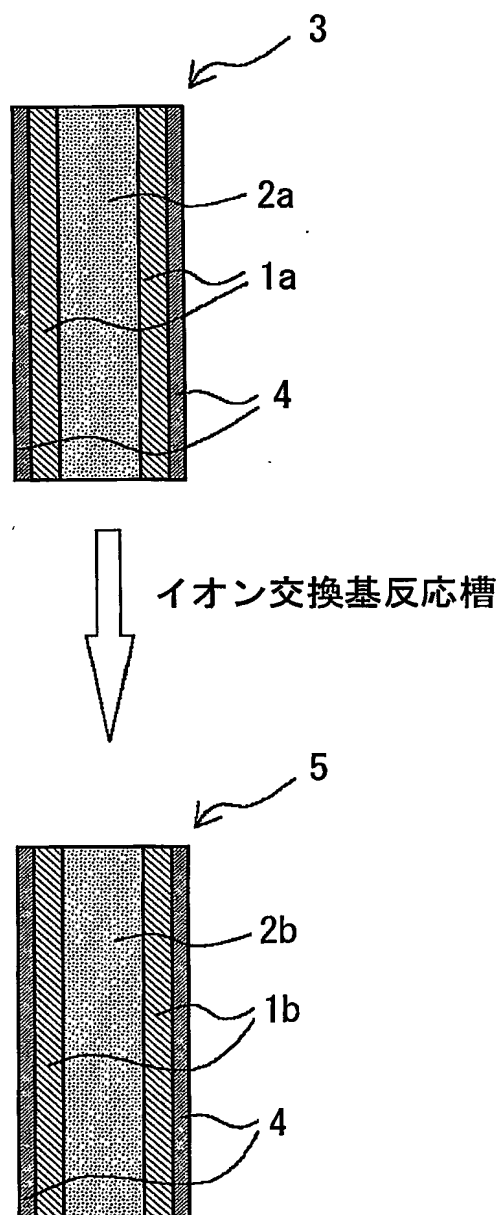
8. 電解質として作用するように前記イオン交換膜を製造する、請求の範囲第１項に記載した電気化学デバイスの製造方法。

9. 前記電気化学デバイスとして燃料電池を製造する、請求の範囲第１項に記載した電気化学デバイスの製造方法。



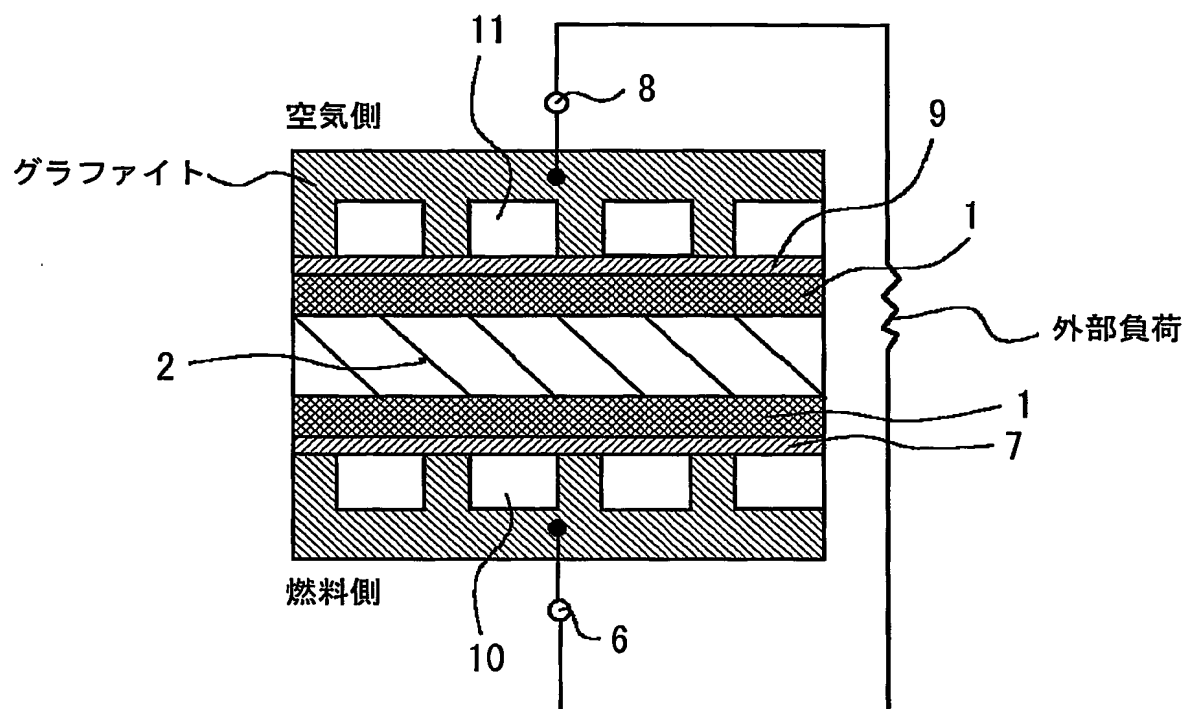
1/4

Fig.1



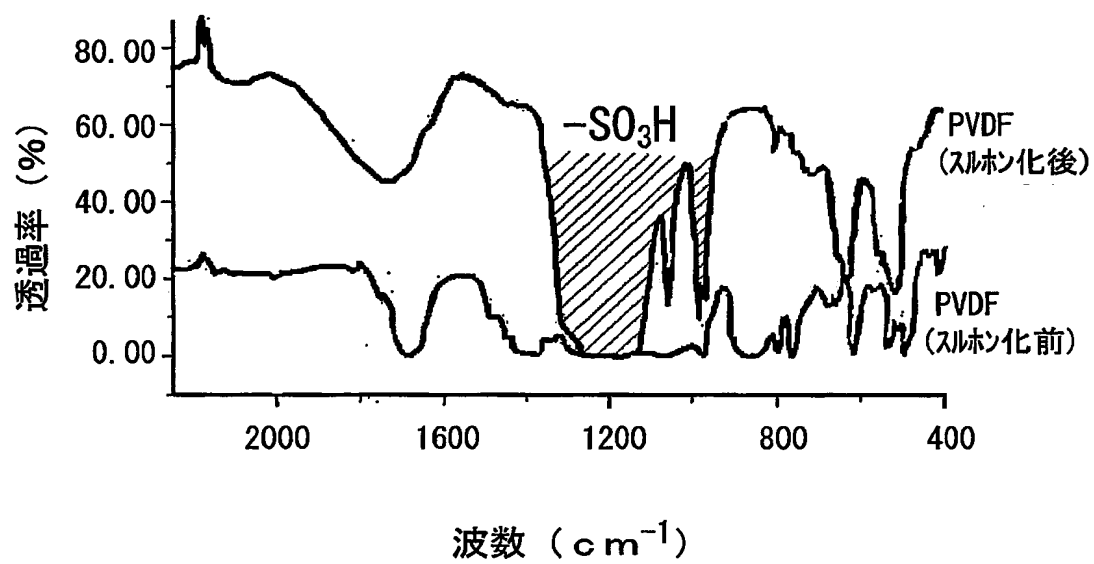
2/4

Fig.2



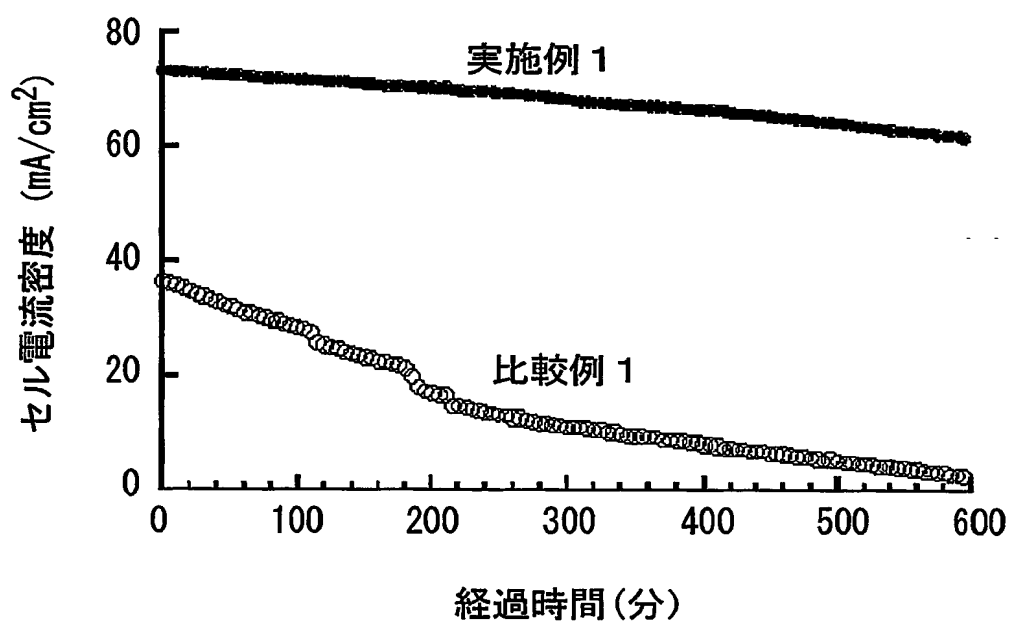
3/4

Fig.3



4/4

Fig.4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16957

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/88, H01M8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/88, H01M8/02, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 98/22989 A1 (UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA), 28 May, 1998 (28.05.98), Whole document, Figs. 1 to 16 & JP 2001-504636 A & US 6444343 B1	1-9
Y	T.Lehtinen et al., Electrochemical characteri- zation of PVDF-based proton conducting membranes for fuel cells, Electrochimica Acta., 05 May, 1998 (05.05.98), Vol.43, No.12 to 13; pages 1881 to 1890	1-9
Y	Sara D. Flint et al., Investigation of radiation- grafted PVDF-g-polystyrene-sulfonic-acid ion exchange membranes for use in hydrogen oxygen fuel cells, Solid State Ionics, 1997, 05, Vol.97, No.1 to 4, pages 299 to 307	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Date of the actual completion of the international search  
08 April, 2004 (08.04.04)

Date of mailing of the international search report  
20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16957

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-237308 A (Sony Corp.), 23 August, 2002 (23.08.02), Full text; Figs. 1 to 11 (Family: none)	1-9
Y	US 5399184 A (Harada), 21 March, 1995 (21.03.95), Whole document; Fig. 1 & JP 6-20709 A	1-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 4/88, H01M 8/02, H01M 8/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 4/88, H01M 8/02, H01M 8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 98/22989 A1 (UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA) 1998.05.28, whole document, FIGURE 1~FIGURE 16 & JP 2001-504636 A & US 6444343 B1	1~9
Y	T. Lehtinen et al., Electrochemical characterization of PVDF-based proton conducting membranes for fuel cells, Electrochimica Acta, 1998.05.05, Vol.43, No.12-13, p.1881-1890	1~9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.04.2004

国際調査報告の発送日

20.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4X

8414

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	Sara D. Flint et al., Investigation of radiation-grafted PVDF-g-polystyrene-sulfonic-acid ion exchange membranes for use in hydrogen oxygen fuel cells, Solid State Ionics, 1997. 05., Vol. 97, No. 1-4, p. 299-307	1 ~ 9
Y	JP 2002-237308 A(ソニー株式会社)2002. 08. 23, 全文, 【図1】 ~ 【図11】 (ファミリーなし)	1 ~ 9
Y	US 5399184 A(Harada)1995. 03. 21, whole document, FIG. 1 & JP 6-20709 A	1 ~ 9